

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035651 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/67, C09D 175/16, C08J 3/24 (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010791 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2003 (29.09.2003) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 48 324.8 17. Oktober 2002 (17.10.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LICHTE, Yvonne [DE/DE]; Marktallee 46, 48165 Münster (DE). WONNE-MANN, Heinrich [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Weg, 48291 Telgte (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIAL WHICH IS THERMALLY CURABLE AND CURABLE BY MEANS OF ACTINIC RADIATION AND METHOD FOR COATING MICROPOROUS SURFACES

(54) Bezeichnung: THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARER BESCHICHTUNGSSTOFF UND VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN MIKROPORÖSER OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: A coating material which is thermally curable and curable by means of actinic radiation, comprising (a1) at least one component consisting of (a11) at least two functional groups per molecule, on a statistical average, which contain at least one bond which can be activated with actinic radiation and which is used for cross-linking with actinic radiation, and optionally (a12) at least one isocyanate-reactive group, (a2) at least one thermally curable component with at least two isocyanate-reactive groups and (a3) at least one aromatic polyisocyanate devoid of functional groups (a11) or a mixture of at least one aromatic polyisocyanate which is devoid of functional groups (a11) and at least one (cyclo)aliphatic polyisocyanate devoid of functional groups (a11). The invention also relates to the use thereof in order to coat microporous surfaces, especially SMC and BMC's.

(57) Zusammenfassung: Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff, enthaltend (a1) mindestens einen Bestandteil mit (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls (a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe, (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen und (a3) mindestens ein von funktionellen Gruppen (a11) freies, aromatisches Polyisocyanat oder eine Mischung aus mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, (cyclo)aliphatischen Polyisocyanat; und seine Verwendung zur Beschichtung mikroporöser Oberflächen, insbesondere von SMC und BMC.

WO 2004/035651 A1

PAT 00376 PCT
BASF Coatings AG

**Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer
Beschichtungsstoff und Verfahren zum Beschichten mikropöroser
Oberflächen**

5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zum Beschichten,
10 insbesondere zum Versiegeln, von mikroporösen Oberflächen aller Art, vor allem die mikroporösen Oberflächen von Formteilen aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Metallen, Mineralstoffen, insbesondere gebranntem und ungebranntem Ton, Keramik, Natur- und Kunststein oder Zement; Fasermaterialien, insbesondere Glasfasern, Keramikfasern,
15 Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern; oder faserverstärkte Materialien, insbesondere Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind, speziell die porösen Oberflächen von SMC (Sheet Molded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).

20

Stand der Technik

Bei der Beschichtung von porösen Oberflächen, insbesondere von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm
25 aufweisen, mit thermisch härtpbaren Beschichtungsstoffen kommt es bei den zum Einbrennen der applizierten Beschichtungsstoffe angewandten Temperaturen häufig zum Ausgasen flüchtiger Bestandteile aus den Formteilen. Dies führt zu unerwünschten Oberflächenstörungen, wie Mikrobäschen (microbubbling, blistering).

30

Diese Probleme machen sich besonders unangenehm bei SMC und BMC bemerkbar.

SMC und BMC werden seit langer Zeit für die Herstellung komplex
5 geformter sanitärer Artikel, Haushaltsgeräte und Bauteile, insbesondere
für den Automobilbau, wie Schutzbleche, Kotflügel, Türen oder
Reflektoren von Lampen, verwendet. Aufgrund ihrer Struktur und ihrer
stofflichen Zusammensetzung auf der Basis von Glasfasern sind die SMC
und BMC von hoher Temperaturbeständigkeit und ertragen Temperaturen
10 von 190 bis 200 °C. Dabei weisen sie nur eine geringe Deformation auf.
Außerdem lassen sich die komplexen Artikel mit dieser Technologie
leichter und mit größerer Genauigkeit herstellen als mit verstärkten
thermoplastischen Kunststoffen.

15 Ein Nachteil der SMC und BMC ist, dass sie an ihrer Oberfläche
mikroporös sind und deshalb nicht direkt beschichtet werden können, weil
es in der Beschichtung bei 70 bis 80°C zur Bildung von Mikrobläschen
durch ausgasende Monomere wie Styrol kommt.

20 Zur Lösung dieser Probleme hat der aus der deutschen Patentanmeldung
DE 199 20 799 A 1 bekannte Beschichtungsstoff einen wesentlichen
Beitrag geleistet.

Der aus der deutschen Patentanmeldung bekannte thermisch und mit
25 aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff enthält

(a1) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein
Urethan(meth)acrylat, mit

- (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls
- 5 (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppen, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,
- 10 und
- (a2) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Isocyanatoacrylat, mit
- 15 (a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und
- (a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, insbesondere eine
- 20 Isocyanatgruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,
- sowie gegebenenfalls
- 25 (a3) mindestens einen Photoinitiator,
- (a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,
- 30 (a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner,

(a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder

(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,

5

mit der Maßgabe, dass der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.

- 10 Für den bekannten Beschichtungsstoff ist es somit wesentlich, dass er einen Bestandteil (a2), insbesondere ein Isocyanatoacrylat, enthält.

Als Bestandteile (a7) kann der bekannte Beschichtungsstoff thermisch härtbare Bindemittel und/oder Vernetzungsmittel, beispielsweise blockierte

- 15 Polyisocyanate, enthalten. Unblockierte Polyisocyanate werden nicht als Bestandteile (a7) verwendet.

Darüber hinaus kann der bekannte Beschichtungsstoff elektrisch leitfähige Pigmente als Lackadditiv (a6) enthalten.

20

Der bekannte Beschichtungsstoff liefert Beschichtungen und Versiegelungen, die ohne großen Aufwand wirksam die Bildung von Mikrobläschen unterdrücken und eine glatte, von Oberflächenstrukturen wie Orangenhaut freie Oberfläche aufweisen, welche keine

- 25 Nachbehandlung erfordert, und leicht und sicher überlackiert werden kann, ohne dass sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergeben. Die Überlackierbarkeit bleibt auch dann noch erhalten, wenn die Versiegelung oder Primerschicht auf elektrisch leitfähigen Oberflächen mit einem Elektrotauchlack überlackiert wird. Dies ermöglicht es, die
30 entsprechenden SMC oder BMC direkt in beispielsweise unbeschichtete

Automobilkarosserien einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten.

Der bekannte Beschichtungsstoff und die hieraus hergestellten Beschichtungen müssen aber trotz des bereits erreichten hohen technologischen Niveaus hinsichtlich der Schleif- und Polierbarkeit, der mechanischen Flexibilität, der Haftung, der Zwischenschichthaftung sowie der Überlackierbarkeit durch elektrostatische Hochrotationsverfahren (ESTA) oder durch elektrophoretische Tauchlacklackierung weiter verbessert werden, um die gestiegenen Anforderungen des Marktes zu erfüllen.

Bei allen Vorteilen, die das bekannte Beschichtungsverfahren aufweist, genügt es bei der Beschichtung von komplex geformten Formteilen noch nicht in vollem Umfang den weiter gestiegenen Anforderungen des Marktes. So ist die Härtung der Beschichtungen in den Schattenzonen der Formteile häufig nicht ausreichend, um eine gute Schleif- und Polierbarkeit der Beschichtungen, insbesondere der Versiegelungen, zu gewährleisten. Dies ist aber vor allem bei der Herstellung von besonders hochwertigen SMC und BMC von Nachteil.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 665 A 1, DE 199 30 067 A 1 und DE 199 30 664 A 1 oder DE 199 24 674 A 1 sind thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen, bei dem es sich zwingend um Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere mit 1,1-Diphenylethylen und seinen Derivaten handelt, enthalten. Probleme, die mit der Beschichtung einer mikroporösen Oberfläche verbunden sind, und Lösungsmöglichkeiten hierfür werden nicht angesprochen.

Darüber hinaus ist noch aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 ein Nass-in-nass-Verfahren bekannt, bei dem man eine Schicht aus einem Basislack mit einem Klarlack als Decklack überschichtet, wonach man die resultierende Klarlackschicht vor dem gemeinsamen
5 Einbrennen mit aktinischer Strahlung bestrahlt. Ob der bekannte Klarlack in der Lage ist, Probleme zu lösen, die mit der Beschichtung von mikroporösen Oberflächen einhergehen, oder ob er als Versiegelung für SMC und BMC überhaupt geeignet ist, lässt sich der internationalen Patentanmeldung nicht entnehmen.

10

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10113884.9 wird ein Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, beschrieben, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens
15 einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe

20 (a1) mindestens einen Bestandteil mit

(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung
25 mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

(a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens
30 zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und

(a3) mindestens ein (cyclo)aliphatisches Polyisocyanat

- 5 enthält. Der Beschichtungsstoff kann ein elektrisch leitfähiges Pigment, wie ein Pigment auf der Basis von Glimmer (Minatec ® 40.CM der Firm Merck), enthalten. Die Verwendung von gesättigten aromatischen Polyisocyanaten wird nicht beschrieben, sondern es wird ausdrücklich nur auf die (cyclo)aliphatischen Polyisocyanate abgehoben.

10

Aufgabe der Erfindung

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die
- 15 Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern unter vollem Erhalt des bisher erreichten technologischen Niveaus zu einem verbesserten Verarbeitungsfenster und verbesserten Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Formteilen, führt und auf den
- 20 unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, liefert, die eine hervorragende Schleif- und Polierbarkeit haben. Außerdem soll es der neue Beschichtungsstoff gestatten, die thermische Härtung bei Temperaturen von $< 120^{\circ}\text{C}$ durchzuführen. Des weiteren sollen die neuen Beschichtungen und
- 25 Versiegelungen von hoher mechanischer Flexibilität sein und eine sehr gute Haftung auf den unterschiedlichsten Substraten aufweisen. Darüber hinaus sollen sie sehr gut überlackierbar sein. Dabei sollen sie auch in einfacher Weise elektrisch leitfähig eingestellt werden können, so dass sie auch mit Hilfe elektrostatischer Hochrotationsverfahren (ESTA) oder
- 30 elektrophoretischer Tauchlackierverfahren überlackiert werden können.

Dabei sollen die neuen Beschichtungen und Versiegelungen auch eine besonders gute Zwischenschichthaftung haben.

Erfindungsgemäße Lösung

5

Demgemäß wurde der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

10

(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

15

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

(a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

20

und

(a3) mindestens ein von funktionellen Gruppen (a11) freies, aromatisches Polyisocyanat oder eine Mischung aus mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, (cyclo)aliphatischen Polyisocyanat.

25

Im Folgenden wird der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff als »erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff« bezeichnet.

30

Außerdem wurde das neue Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen gefunden, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit
5 mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei als Beschichtungsstoff mindestens ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff verwendet wird.

10

Im folgenden wird das neue Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

15 Im folgenden werden die neuen beschichteten, insbesondere versiegelten, Formteile als "erfindungsgemäße Formteile" und die entsprechenden SMC und BMC als "erfindungsgemäße Compounds" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der
20 Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
25 Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, des erfindungsgemäßen Verfahrens, der erfindungsgemäßen Formteile und der erfindungsgemäßen Compounds gelöst werden konnte.

30 Besonders überraschend war, dass aufgrund des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne großen

Aufwand eine Versiegelung von mikroporösen Oberflächen resultierte, die frei von Mikrobläschen (microbubbling, blistering) war, eine glatte, von Oberflächenstrukturen, wie Orangenhaut, freie Oberfläche aufwies, keine Nachbehandlung erforderte und leicht und sicher überlackiert werden
5 konnte, ohne dass sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung und der Haftung zum Substrat ergaben.

Die erfindungsgemäßen Verfahren und Beschichtungsstoffe und die hieraus hergestellten Versiegelungen konnten überraschenderweise sehr
10 gut elektrisch leitfähig eingestellt werden. Dadurch war es möglich, auch auf nicht elektrisch leitfähigen Substraten befindliche Versiegelungen mit Hilfe elektrostatischer Hochrotationsverfahren (ESTA) oder elektrophoretischer Tauchlackierverfahren zu beschichten.

15 Dies ermöglichte es unter anderem auch, die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds direkt in unbeschichtete elektrisch leitfähige Metallteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien, einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten.

20 Ganz besonders überraschte aber, dass der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ein besonders breites Verarbeitungsfenster aufwies und sich daher ohne Probleme auch unter schwierigen technischen und klimatischen Bedingungen mit technologisch veralteten Geräten und Anlagen und/oder bei vergleichsweise hohen oder tiefen Temperaturen
25 und/oder vergleichsweise niedriger oder hoher Luftfeuchtigkeit durchführen ließ, verbesserte Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Formteilen, bewirkte und auf den unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, lieferte, die eine
30 hervorragende Schleif- und Polierbarkeit hatten. Außerdem waren die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Versiegelungen von hoher

mechanischen Flexibilität und wiesen eine hervorragende Haftung zu den unterschiedlichsten Substraten und eine hervorragende Zwischenschichthaftung auf.

5 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe ist thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

20

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

25 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, funktionellen Gruppen (a11) pro Molekül, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und
30 gegebenenfalls mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktiven Gruppe(n) (a12). Bevorzugt ist es dabei, daß die

strahlenhärtbaren Bindemittel UV-härtbar sind. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Komponente (a1) im wesentlichen keine, besonders bevorzugt gar keine, Gruppen (a12) enthält.

- 5 Bevorzugt enthält der Bestandteil (a1) im statistischen Mittel nicht mehr als sechs, insbesondere nicht mehr als fünf funktionelle Gruppen (a11) pro Molekül.

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen
10 sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder – Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, bevorzugt
15 angewandt.

Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-,
20 Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen,
25 von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen (a12) sind Thiol-, primäre oder sekundäre Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen, insbesondere
30 Hydroxylgruppen.

Der Bestandteil (a1) ist oligomer oder polymer.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Oligomer eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15
5 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einem Polymeren wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

10

Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der
15 Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein
20 Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas auf.

Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den
25 Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazenacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel (a1)
30 eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazen(meth)acrylate

und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

- 5 Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem
- 10 Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmitteln, Di- bzw. Polyisocyanaten und Hydroxyalkylestern werden dabei bevorzugt so gewählt, dass

15

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

20

- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

25

Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird, und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen

30 an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so

gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

- 5 Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen
10 Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

- Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, dass entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder
15 Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

- 20 Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent,
25 Großbritanniens;
- Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
- Ebecryl® 284, 294, 8210, 5129 oder 1290 oder Radcure ® IRR 351 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- 30 - Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;

- Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
- Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie daraus entwickelte Versuchsprodukte.

5 Hydroxylgruppenhaltige Urethan(meth)acrylate (a1) sind beispielsweise aus den Patentschriften US 4,634,602 A oder US 4,424,252 A bekannt.

Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazen(meth)acrylat (a1) ist das Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

10

Besonders bevorzugt werden Ebecryl ® 8210, Laromer® LR8987 und Laromer® UA19T verwendet.

Vorzugsweise mit der Bestandteil (a1) in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-
15 %, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-% besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs angewandt.

20 Desweiteren enthält der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a2) mit mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, isocyanatreaktiven Gruppen. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere Hydroxylgruppen.

25

Der Bestandteil (a2) ist oligomer oder polymer.

Beispiele geeigneter Bestandteile (a2) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Oligomere
30 oder Polymere, wie (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether,

Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte, insbesondere aber die
5 Polyester, vorteilhaft sind.

Geeignete Bindemittel (a2) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der
10 Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der Firma CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-25, 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda, Setal® 1615 oder 1715 von der Firma Akzo, unter dem Handelsnamen Dobeckan ® IU 080014 von der Firma Schenectady-Beck Elektroisoliersysteme oder unter
15 dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

Vorzugsweise weisen die Bindemittel (a2) ein massenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10000 Dalton, bevorzugt von 1000 bis 5000 Dalton, und eine Hydroxylzahl von 80 bis 160 mg KOH/g auf. Bevorzugt
20 werden Setal® 1615, Setal® 1715, Desmophen® 650 und Desmophen® 670 als Bindemittel (a2) verwendet.

Der Anteil der Bestandteile (a2) an den Beschichtungsstoffen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.
25 Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 80 Gew.-% besonders bevorzugt 7 bis 70 Gew.-% ganz besonders bevorzugt 8 bis 60 Gew.-% und insbesondere 9 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, angewandt.

30 Der Beschichtungsstoff enthält des weiteren mindestens ein von funktionellen Gruppen (a11) freies, aromatisches Polyisocyanat (a3).

Die aromatischen Polyisocyanate (a3) enthalten im statistischen Mittel mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach
5 oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

Beispiele geeigneter aromatischer Polyisocyanate (a3) sind
10 isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind.

Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate sind 1,2- 1,3- und 1,4-
15 Benzoldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolyulendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, 2,2- Bis(4-isocyanatophenyl)propan und die stellungsisomeren Naphthalindiisocyanate, insbesondere die technischen Gemische von 2,4- und 2,6-Tolyulendiisocyanat.

20 Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisende aromatische Polyisocyanate (a3) verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen aromatischen
25 Diisocyanaten hergestellt werden. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1,
30 EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1, EP 0 531 820 A 1 oder DE 100 05 228 A 1 bekannt.

Außerdem kommen hochviskose aromatische Polyisocyanate (a3), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder
5 Blockierung desaktivierten aromatischen Polyisocyanatpartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 in Betracht.

Desweiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09
10 617 A 1 beschriebenen Addukte von aromatischen Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, als aromatische Polyisocyanate (a3) in Betracht.

15 Die aromatischen Polyisocyanate (a3) können zusammen mit von funktionellen Gruppen (a11) freien, cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Polyisocyanaten eingesetzt werden, wodurch die Mischung (a3) resultiert.

20 Auch die von funktionellen Gruppen (a11) freien, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyisocyanate enthalten im statistischen Mittel mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil,
25 wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

Beispiele geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion
30 von Polyolen mit einem Überschuß an aliphatischen und

cycloaliphatischen Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind.

Beispiele geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, Methylpentyldiisocyanat (MPDI), Nonantriisocyanat (NTI) oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-

cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-
cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-
cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-
Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-
5 isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-,
Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisende
aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate verwendet werden, die
10 in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen
aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten hergestellt werden.
Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren sind ebenfalls aus den
Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646
608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303
15 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US
5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1,
EP 0 531 820 A 1 oder DE 100 05 228 A 1 bekannt.

Außerdem kommen die hochviskosen aliphatischen und
20 cycloaliphatischen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen
Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, oder die an
ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung
desaktivierten aliphatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanatpartikel
gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1
25 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 in Betracht.

Desweiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09
617 A 1 beschriebenen Addukte von aliphatischen und cycloaliphatischen
Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen
30 enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie

Isocyanatgruppen enthalten, als aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate in Betracht.

Bevorzugt werden die aromatischen Polyisocyanate (a3) aus der Gruppe
5 der Polyisocyanate auf Basis der technischen Gemische von 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat ausgewählt.

Bevorzugt werden die (cyclo)aliphatischen Polyisocyanate aus der Gruppe, bestehend aus Polyisocyanaten auf Basis von
10 Hexamethylen-diisocyanat und auf Basis von Isophorondiisocyanat, ausgewählt.

Ein untergeordneter Teil der aromatischen Polyisocyanate (a3) und/oder der (cyclo)aliphatischen Polyisocyanate kann mit üblichen und bekannten
15 Blockierungsmitteln blockiert sein. Unter einem untergeordneten Teil sind Mengen zu verstehen, die das technologische Eigenschaftsprofil der Polyisocyanate (a3) in vorteilhafter Weise variieren, indes nicht prägen. Vorzugsweise sind 5 bis 80 Mol%, insbesondere 20 bis 45 Mol%, der aromatischen Polyisocyanate (a3) und/oder der (cyclo)aliphatischen
20 Polyisocyanate blockiert.

Die (cyclo)aliphatischen Polyisocyanathärter weisen bevorzugt einen NCO-Gehalt von 15 bis 25% auf. Die aromatischen Polyisocyanathärter weisen bevorzugt einen NCO-Gehalt von 10 bis 15% auf.

25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an aromatischen Polyisocyanaten (a3) oder an der Mischung (a3) aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat (a3) und mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanat kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach
30 dem Gehalt der Bestandteile (a2) und gegebenenfalls (a1) an isocyanatreaktiven Gruppen. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 60

Gew.-%, bevorzugt 5 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

5

Das Mengenverhältnis von aromatischem Polyisocyanat (a3) zu (cyclo)aliphatischem Polyisocyanat liegt in der Mischung (a3) bei 95 : 5 bis 5 : 95, vorzugsweise 85 : 15 bis 15 : 85 und insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80.

10

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann darüber hinaus noch mindestens ein Pigment und/oder einen Füllstoff enthalten. Dabei kann es sich um farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende, elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, 15 kratzfest machende Pigmente, organische Farbstoffe, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel handeln.

Wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff zur Herstellung von 20 elektrisch leitfähigen Versiegelungen verwendet, enthält er vorzugsweise mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment und/oder mindestens einen elektrisch leitfähigen Füllstoff.

Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie 25 handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder 30 flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176,

»Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone;
10 Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun,
15 Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind
20 Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente,
25 Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis
30 »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich

vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

- 5 Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind z.B. Pigmente, die bei Pigmentgehalten von 20 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den
10 Gesamtfestkörper der Zusammensetzung, ab einer Trockenfilmschichtdicke von 60µm ein Deckvermögen auf Schwarz/Weißkontrast bewirken. Vorzugsweise sind diese Pigmente für aktinische Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, transparent.

- 15 Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente dieser Art sind Pigmente auf der Basis von Glimmer oder Mica, die mit Metalloxidschichten, insbesondere Antimon-Zinn-Mischoxidschichten, beschichtet sind. Besonders gut geeignete leitfähige Glimmerpigmente werden von der Firma Merck unter der Marke Minatec ® 40 CM, 31 CM
20 oder 30 CM (»Conductive Mica«) vertrieben.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

- 25 Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und Metalllegierungen wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

Geeignete lösliche organische Farbstoffe sind lichtechte organische Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur
30 Migration aus dem Beschichtungsstoff und den hieraus hergestellten Beschichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand

seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln.

- 5 Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke
10 und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

- Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber
15 Nanopartikel auf dieser Basis.

- Besonders bevorzugt werden Füllstoffe verwendet, die für aktinische Strahlung, insbesondere UV-Strahlung transparent sind, wie Mircavor®
20 20, Mistron® Monomix und Blancfix® N oder F.

- Ganz besonders bevorzugt enthalten die elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mindestens eines der vorstehend beschriebenen elektrisch leitfähigen Glimmerpigmente und mindestens einen der vorstehend beschriebenen, für UV-Strahlung
25 transparenten Füllstoffe.

- Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen Pigmenten und/oder Füllstoffen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.
30 Vorzugsweise liegt er, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, bei 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 45, besonders

bevorzugt 5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 5 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens
5 einen Tackifier enthalten. Als Tackifier werden polymere Zusatzstoffe für
Klebstoffe bezeichnet, die deren Tack, d.h. ihre Eigenklebrigkeit oder
Selbsthaftung, erhöhen, so dass sie nach kurzem leichten Andruck fest
auf Oberflächen haften (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial
Chemistry, CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, „Tackifier“).

10

Beispiele geeigneter Tackifier sind hochflexible Harze, ausgewählt aus der
Gruppe bestehend aus

- Homopolymerisaten von Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere
15 Alkylacrylaten, wie Poly(isobutylacrylat) oder Poly(2-ethylhexyl-
acrylat), die unter der Marke Acronal® von der Firma BASF
Aktiengesellschaft, unter der Marke Elvacite® von der Firma
Dupont, unter der Marke Neocryl® von der Firma Avecia und
Plexigum® von der Firma Roehm vertrieben werden;

20

- linearen Polyestern, wie sie in üblicher Weise für das Coil Coating
verwendet und beispielsweise unter der Marke Dynapol® von der
Firma Dynamit Nobel, unter der Marke Skybond® von der Firma SK
Chemicals, Japan, oder unter der Handelsbezeichnung LTW von
25 der Firma Degussa vertrieben werden;

- linearen difunktionellen, mit aktinischer Strahlung härtbaren
Oligomeren eines zahlenmittleren Molekulargewichts von mehr als
2.000, insbesondere 3.000 bis 4.000, auf der Basis von
30 Polycarbonatdiol oder Polyesterdiol, die unter der Bezeichnung CN

970 von der Firma Craynor oder der Marke Ebecryl® von der Firma UCB vertrieben werden;

- 5 - linearen Vinyletherhomo- und -copolymerisaten auf der Basis von Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Butyl- und/oder 2-Ethylhexylvinylether, die unter der Marke Lutonal® von der Firma BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden; und
- 10 - nichtreaktiven Urethan-Harnstoff-Oligomeren, die aus Bis(4,4-isocyanatophenyl)methan, N,N-Dimethylethanolamin und Diolen wie Propandiol, Hexandiol oder Dimethylpentandiol hergestellt werden und z.B. von der Firma Swift Reichold unter der Marke Swift Range® oder der Firma Mictchem Chemicals unter den Marken Surkopack® oder Surkofilm® vertrieben werden.

15

Vorzugsweise werden die Tackifier in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-% ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,56 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

20

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen Photoinitiator enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff vorzugsweise in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

30

- Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp
- 5 Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder
- 10 Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.
- 15 Neben den Photoinitiatoren können übliche Sensibilisatoren wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

- Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung enthalten. Diese bilden ab 80
- 20 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende
- 25 Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Versiegelung führen könnten. Sofern sie verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf
- 30 den Festkörper des Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner enthalten.

- 5 Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie in den Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1 beschrieben werden.

10

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

- 15 Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, 20 Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isoprpxoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

25

Als Reaktivverdünner, welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien

- 30 Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-

tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat,
Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol,
Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat,
Dipentaerythritpenta(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat,
5 Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon,
Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat,
Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat,
Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP 0 250 631 A 1
beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem
10 Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500, genannt.
Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine
Polyoxibutylene Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem
1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acryl-
säure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36
15 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten
Monomeren.

Weitere Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härthbarer
Reaktivverdünner sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben,
20 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem
Stichwort »Reaktivverdünner« beschrieben.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner in einer
Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65
25 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
Festkörper des Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein
übliches und bekanntes Isocyanatoacrylat enthalten. Beispiele geeigneter
30 Isocyanatoacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP 0
928 800 A 1 beschrieben. Diese Isocyanatoacrylate können aber auch mit

den aus den amerikanischen Patenten US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmitteln blockiert sein.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein
5 Vernetzungsmittel enthalten, wie es üblicherweise für die thermische Vernetzung in Einkomponentensystemen angewandt wird.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
10 Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch »Paints, Coatings and Solvents«, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP-B-0
15 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter »Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry«, in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie
20 beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden.

25

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren Wasser und/oder mindestens ein inertes anorganisches oder organisches Lösemittel enthalten.

30 Beispiele anorganischer Lösemittel sind flüssiger Stickstoff und überkritisches Kohlendioxid.

Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind die auf dem Lackgebiet üblicherweise verwendeten niedrigsiedenden Lösemittel oder hochsiedenden ("langen") Lösemittel, wie Ketone wie Methylethylketon, 5 Methylisoamylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon 10 oder Xylole oder Gemische aromatischer und/oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha®, Benzin 135/180, Dipentene oder Solvesso® (vgl. auch »Paints, Coatings and Solvents«, Dieter Stoye und Werner Freitag (Editoren), Wiley-VCH, 2. Auflage, 1998, Seiten 327 bis 349).

15

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf 20 den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive sind UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Ent- 25 schäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate, Flammenschutzmittel, Sag control agents, rheologiesteuernde Additive oder Mattierungsmittel.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen 30 Formen vorliegen.

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (a1), (a2) und (a3) sowie der ggf. vorhandenen weiteren Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist
5 (100%-System). Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösemitteln handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des wäßrigen und des konventionellen Beschichtungsstoffs, dass Festkörpergehalte von bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf den
10 Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. Dieser Pulverklarlack kann gegebenenfalls in Wasser
15 dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

Dabei kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und (a2) einerseits und (a3) andererseits zulässt, ein Einkomponentensystem sein. Besteht indes die
20 Gefahr, dass die genannten Bestandteile vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich, den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Zwei- oder Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a3) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren zu diesen
25 hinzugegeben wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in
30 geeigneten Mischaggregaten, wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, Inline-Dissolver, Zahnkranz-Dispergieraggregaten,

Druckentspannungshomogenisatoren, Microfluidizer, Rührwerksmühlen oder Extruder. Dabei ist darauf zu achten, dass keine durch sichtbares Licht oder sonstige aktinische Strahlung induzierte vorzeitige Vernetzung eintritt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren dient dem Beschichten, insbesondere der Versiegelung, von mikroporösen Oberflächen, die im allgemeinen Poren einer Weite von 10 bis 1.500, vorzugsweise 20 bis 1.200 und insbesondere 50 bis 1.000 nm aufweisen. Hierbei können die Oberflächen

10 elektrisch leitfähig oder elektrisch isolierend sein.

Die elektrisch leitfähigen Oberflächen sind metallisch oder nichtmetallisch. Nichtmetallische leitfähige Oberflächen bestehen beispielsweise aus elektrisch leitfähigen Keramikmaterialien, insbesondere Oxiden und

15 Chalkogeniden, oder elektrisch leitfähigen Polymeren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den mikroporösen Oberflächen um die Oberflächen von Formteilen aus Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Mineralstoffen,

20 Schaumstoffen, Fasermaterialien und faserverstärkten Materialien, Metallen und metallisierten Materialien.

Schaumstoffe i. S. von DIN 7726: 1982-05 sind Materialien mit über ihre ganze Masse verteilten offenen und/oder geschlossenen Zellen und einer

25 Rohdichte, die niedriger ist als die der Gerüstsubstanz. Vorzugsweise werden elastische und weichelastische Schaumstoffe i. S. von DIN 53580 (vgl. auch Römpf Lexikon Chemie, CD-ROM: Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999, »Schaumstoffe«) verwendet.

Bei den metallisierten Materialien handelt es sich vorzugsweise um Holz, Glas, Leder, Kunststoffe, Mineralstoffe, Schaumstoffe, Fasermaterialien und faserverstärkte Materialien.

- 5 Bei den Mineralstoffen handelt es sich vorzugsweise um gebrannten und ungebrannten Ton, Keramik, Natur- oder Kunststein oder Zement, bei den Fasermaterialien um Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern sowie bei den faserverstärkten Materialien um Kunststoffe, die mit
- 10 den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind.

Bei den Metallen handelt es sich vorzugsweise um reaktive Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan und die Legierungen mindestens zweier dieser Metalle.

15

Bevorzugt sind die Formteile

- Bauteile für den Kraftfahrzeugbau, insbesondere Teile von Kraftfahrzeugkarosserien, wie Schutzbleche, Kotflügel, Spoiler,
- 20 Motorhauben, Türen oder Reflektoren von Lampen,
- sanitäre Artikel und Haushaltsgeräte,
- Bauteile für Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
- 25 Bauteile für Türen, Fenster und Möbel,
- industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und Radiatoren, sowie

30

- elektrotechnische Bauteile, inklusive Wickelgüter, wie Spulen von Elektromotoren.

- Insbesondere aber sind die Formteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds). SMC und BMC können je nach Hersteller das unterschiedlichste technologische Eigenschaftsprofil aufweisen und unterschiedlichste Eigenschaften aufweisen.
- „Halbzeuge“ (d.h. die Mischung, die noch nicht in der Form verarbeitet wurde) SMC und BMC enthalten ungesättigte Polyester, Füllstoffe aller Art, Glasfasern und Additive wie Inhibitoren zur Verbesserung der Lagerstabilität und Initiatoren zum Starten der Polymerisation sowie Formtrennmittel. Über die Wahl der Pigmente lassen sich SMC/BMC auch leitfähig einstellen. Aufgrund der Füllstoffe können SMC/BMC Feuchtigkeit ziehen. Je nach Bedarf wird bei der Verarbeitung des Halbzeugs zum Formteil Viskosität, Dichte, Festigkeit u.ä. über die genaue Zusammensetzung eingestellt. Daraus ergibt sich automatisch ein breites Band an möglicher Porösität, Additivkonzentration an der Oberfläche des Formteils und Struktur, wobei sich diese Merkmale in der Regel negativ auf die Haftung von Beschichtungen auswirken.
- Es ist ein besonderes Verdienst der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die erfindungsgemäßen Versiegelungen und Beschichtungen auf den unterschiedlichsten SMC und BMC besonders fest haften.
- Gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren wird zum Zwecke der Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Compounds der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff auf die Oberfläche der Formteile, insbesondere der BMC und SMC, appliziert.
- Hierbei kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine oder mehrere Schichten aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff

appliziert werden. Werden mehrere Schichten appliziert, können erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung verwendet werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen
5 Formteile und Compounds mit einer Beschichtung aus einem Beschichtungsstoff erzielt.

Die Schicht aus dem Beschichtungsstoff wird in einer Nassschichtdicke aufgetragen, dass nach der Aushärtung in dem fertigen
10 erfindungsgemäßen Formteil oder Compound eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 75, besonders bevorzugt 10 bis 55 und insbesondere 10 bis 50 µm resultiert.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann durch
15 alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation
20 wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so dass geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne dass bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls
25 wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, dass der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit
30 einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit

einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer
5 Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluss durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen
10 Applikationsmethoden auch für das Überlackieren der erfindungsgemäßen Beschichtungen oder Versiegelungen angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Schicht aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff nach ihrer Applikation thermisch und mit aktinischer
15 Strahlung ausgehärtet, so dass die erfindungsgemäße Versiegelung resultiert.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere
20 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schicht aus dem Beschichtungsstoff oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die in der Ruhezeit
25 erfolgende Trocknung kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Schicht aus dem Beschichtungsstoff eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Vorzugsweise erfolgt die Aushärtung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre oder
5 einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Schicht aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter
10 Inertgas oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt.
15 Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können
20 die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

25

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, in der deutschen Patentanmeldung DE
30 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31 bis Spalte 11, Zeile 22, von R. Stephen Davidson in »Exploring the Science, Technology and

Applications of U.V. and E.B. Curing», Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder von Dipl.-Ing. Peter Klamann in »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben.

5

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., dass abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

10

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur bis zu 120°C, besonders bevorzugt bis zu 110°C, ganz besonders bevorzugt bis zu 100°C und insbesondere bis zu 90°C vorzugsweise während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 bis 30 min.

20

Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

30

Dabei lassen sich die Schichten aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen auch in den Schattenzonen der Formteile hervorragend aushärten.

- 5 Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, sofort überlackiert werden können, was für die Produktion der
- 10 erfindungsgemäßen Formteile und die erfindungsgemäßen SMC und BMC eine wesentliche Zeit-, Energie- und Kostenersparnis bedeutet.

- In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein elektrisch nicht leitender erfindungsgemäßer
- 15 Beschichtungsstoff auf die SMC und BMC appliziert. Die applizierten Schichten werden mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, partiell gehärtet. Anschließend werden die partiell gehärteten Schichten mit einem üblichen und bekannten elektrisch leitfähigen Zweikomponenten-Beschichtungsstoff (2K-Leitprimer), oder mit einem
- 20 elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff, insbesondere einem 2K-Leitprimer, beschichtet, wonach man die beiden Schichten gemeinsam thermisch härtet.

- Andererseits können die mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff
- 25 beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung thermisch nachgehärtet werden, beispielsweise während 20 Minuten bei 90°C, wonach die erfindungsgemäßen Formteile und die erfindungsgemäßen SMC und BMC bis zur weiteren Verarbeitung, insbesondere zur Überlackierung, in
- 30 Stapeln gelagert werden können, ohne dass dabei Probleme des Verklebens oder der Deformierung auftreten.

Dabei eignen sich die elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßen Beschichtungen und Versiegelung hervorragend für die Applikation von weiteren Beschichtungsstoffen mit Hilfe der elektrostatischen Hochrotation
5 (ESTA) oder mit Hilfe von elektrophoretischen Applikationsverfahren, wie die anodische oder kathodische Elektrotauchlackierung.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen Formteile und Compounds zeigen keinerlei
10 Anzeichen von Mikrobläschen (microbubbling oder blistering). Ihre Oberfläche ist glatt und frei von Störungen. Ihre thermische Stabilität ist hervorragend: selbst bei mehrstündiger thermischer Belastung bei hohen Temperaturen wird die Oberfläche nicht geschädigt. Die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds können daher
15 beispielsweise direkt in unbeschichtete Automobilkarosserien eingebaut werden und zusammen mit diesen in der Linie - auch elektrophoretisch - lackiert werden.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen Beschichtungen
20 und Versiegelungen weisen eine hervorragende Flexibilität und eine hervorragende Haftung zu den unterschiedlichsten Substraten auf, so dass die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds problemlos deformiert werden können, ohne dass die hierauf befindlichen Beschichtungen mechanisch geschädigt werden. Außerdem sind sie
25 hervorragend schleif- und polierbar, so dass Schadstellen sehr leicht ausgebessert werden können.

Die Beschichtungen und Versiegelungen lassen sich mit allen üblichen und bekannten wäßrigen oder konventionellen, flüssigen oder festen,
30 wasserfreien und lösemittelfreien, physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Primern, Elektrotauchlacken, Füllern

oder Steinschlagschutzgrundierungen, farb- und/oder effektgebenden Unidecklackierungen oder Basislackierungen sowie Klarlackierungen hervorragend überlackieren. Die resultierenden Mehrschichtlackierungen weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung auf.

Beispiele

Herstellbeispiele 1 und 2

5

Die Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungsstoffe

Für die Herstellung der Beschichtungsstoffe der Herstellbeispiele 1 und 2 wurde zunächst ein Mischlack durch Vermischen und Homogenisieren der
10 folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge hergestellt:

- 32 Gewichtsteile eines gesättigten Polyesters mit einem OH-Gehalt von 4,4%, bezogen auf den Festkörper, Festkörpergehalt von 71-73%, einer Säurezahl von 6,5 bis 9,8, einer Viskosität von 4,0 bis
15 5,8 Pas bei 23°C und 100s⁻¹ (Setal® 1715 der Firma Akzo),
- 15 Gewichtsteile eines acylierten aliphatischen Urethanoligomeren mit einer OH-Zahl von 76-90, einem Festkörpergehalt von 100%, einer theoretischen Funktionalität von 3,9 und einer Höppner-Viskosität von ca. 4500 mPas bei 25°C (Ebecryl® 8210 der Firma UCB),
20
- 0,47 Gewichtsteile eines Rheologiehilfsmittels (Bentone ® SD2 der Firma Rheox),
25
- 0,24 Gewichtsteile eines Dispergiermittels (Antiterra ® U der Firma Byk),
- 4,03 Gewichtsteile Xylol,
30
- 2 Gewichtsteile Butylacetat ,

- 6,8 Gewichtsteile eines handelsüblichen Füllstoffs (mikrokristalliner Talk, Mistron ® Monomix der Firma Luzenac),
- 5 - 10,2 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat (EEP),
- 15,8 Gewichtsteile eines elektrisch leitfähigen Micapigments (Minatec ® 40 CM der Firma Merck),
- 10 - 2 Gewichtsteile eines Tackifiers (Polyesterhaftharz LTW der Firma Degussa, 60%ig in Xylol),
- 0,2 Gewichtsteile eines Lithiumsalzkatalysators (Nuodex ® LI der Firma OMG),
- 15 - 0,1 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Irgacure ® 819 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 0,96 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Lucirin ® TPO der Firma
- 20 BASF Aktiengesellschaft) und
- 10,2 Gewichtsteile EEM.

Der Beschichtungsstoff des Herstellbeispiels 1 wurde kurz vor der
25 Applikation durch Vermischen und Homogenisieren von 100
Gewichtsteilen des Mischlacks und 10 Gewichtsteilen einer 75-Gew.-
%igen Lösung eines technischen Gemischs von 2,4- und 2,6-
Toluylendiisocyanat in Ethylacetat (Desmodur ® L 75 der Firma Bayer AG
(Isocyanatgehalt: 11,5 bis 13%)) hergestellt.

Der Beschichtungsstoff des Herstellbeispiels 2 wurde kurz vor der Applikation durch Vermischen und Homogenisieren von 100 Gewichtsteilen des Mischlacks, 5 Gewichtsteilen einer 75-Gew.-%igen Lösung eines technischen Gemischs von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat in Ethylacetat (Desmodur ® L 75 der Firma Bayer AG (Isocyanatgehalt: 11,5 bis 13%) und 5 Gewichtsteilen einer 90 Gew.-%igen Lösung des Trimeren von Hexamethyldiisocyanat in Solventnaphtha® (Desmodur® N3300 der Firma Bayer zu einer 90%igen Lösung verdünnt) hergestellt.

10 Herstellbeispiele 3 und 4

Die Herstellung nicht leitfähiger Beschichtungsstoffe

Für die Herstellung der Beschichtungsstoffe der Herstellbeispiele 3 und 4 wurde zunächst ein Mischlack durch Vermischen und Homogenisieren der folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge hergestellt:

- 35,2 Gewichtsteile eines gesättigten Polyesters (Setal ® 1715 der Firma Akzo, 75 %ig in Solventnaphtha ®/Xylol – siehe Herstellbeispiele 1 und 2),
- 16, bei Gewichtsteile eines acylierten aliphatischen Urethanoligomeren (Ebecryl ® 8210 der Firma UCB – siehe Herstellbeispiele 1 und 2),
- 0,51 Gewichtsteile eines Rheologiehilfsmittels (Bentone ® SD2 der Firma Rheox),
- 0,26 Gewichtsteile eines Dispergiermittels (Antiterra ® U der Firma Byk),

- 4,4 Gewichtsteile Xylol,
- 5,6 Gewichtsteile EEP,
- 5 - 0,5 Gewichtsteile eines Verlaufmittels (Disparlon ® LC 900 der Firma Kusutomo Chemicals),
- 24,7 Gewichtsteile eines weißen Micapigments (Mircavor ® 20 der Firma dam mineraux),
- 10 - 2,2 Gewichtsteile eines Tackifiers (Polyesterhaftharz LTW der Firma Degussa, 60%ig in Xylol),
- 0,22 Gewichtsteile eines Lithiumsalzkatalysators (Nuodex ® LI der Firma OMG),
- 15 - 0,093 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Irgacure ® 819 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 20 - 0,88 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Lucirin ® TPO der Firma BASF Aktiengesellschaft),
- 5,72 Gewichtsteile EEM
- 25 - 3,427 Gewichtsteile Butylacetat.

Der Beschichtungsstoff des Herstellbeispiels 3 wurde kurz vor der Applikation durch Vermischen und Homogenisieren von 100 Gewichtsteilen des Mischlacks und 10 Gewichtsteilen einer 75-Gew.-
30 %igen Lösung eines technischen Gemischs von 2,4- und 2,6-

Toluylendiisocyanat in Ethylacetat (Desmodur ® L 75 der Firma Bayer AG (Isocyanatgehalt: 11,5 bis 13%) hergestellt.

- Der Beschichtungsstoff des Herstellbeispiels 4 wurde kurz vor der
- 5 Applikation durch Vermischen und Homogenisieren von 100 Gewichtsteilen des Mischlacks, 5 Gewichtsteilen einer 75-Gew.-%igen Lösung eines technischen Gemischs von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat in Ethylacetat (Desmodur ® L 75 der Firma Bayer AG (Isocyanatgehalt: 11,5 bis 13%) 5 Gewichtsteilen einer 90 Gew.-%igen Lösung des
- 10 Trimeren von Hexamethylendiisocyanat in Solventnaphtha® (Desmodur® N3300 der Firma Bayer zu einer 90%igen Lösung verdünnt) hergestellt.

Beispiele 1 bis 4

15 Die Herstellung von Versiegelungen auf SMC und BMC

- Die Beschichtungsstoffe der Herstellbeispiele 1 bis 4 wurden bei den Beispielen 1 bis 4 mittels üblicher pneumatischer oder elektrostatischer Verfahren auf die unterschiedlichsten porösen Oberflächen, insbesondere
- 20 von SMC und BMC appliziert.

- Nach der Applikation wurden die resultierenden Schichten aus den Beschichtungsstoffen abgelüftet und getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung bestrahlt. Es resultierten partiell gehärtete, elektrisch leitfähige
- 25 Versiegelungen mit einer Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm. Sie zeichneten sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobläschen aus. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität und Härte auf und konnten sofort mit handelsüblichen Primern oder Elektrotacklacken überlackiert werden. Nach der vollständigen Aushärtung hafteten die resultierenden
- 30 Primer und Elektrotacklackierungen hervorragend auf den

Versiegelungen. Die Versiegelung wiederum hafteten hervorragend auf den Substraten.

Nach einer weiteren Variante wurden nach der Applikation die
5 resultierenden Schichten aus den Beschichtungsstoffen der
Herstellbeispiele 1 und 2 abgelüftet und getrocknet und anschließend mit
UV-Strahlung bestrahlt. Anschließend wurden sie während 20 Minuten bei
90 °C thermisch gehärtet. Es resultierten gehärtete, elektrisch leitfähige
(Beispiele 1 und 2) und nicht leitfähige (Beispiele 3 und 4) Versiegelungen
10 mit einer Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm. Sie zeichneten
sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobäschen aus. Auch in den
Schattenzonen der Formteile, insbesondere der SMC und BMC, waren sie
vollständig ausgehärtet. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität und
Härte auf. Die beschichteten Formteile, insbesondere die SMC und BMC,
15 konnten bis zur weiteren Bearbeitung problemlos in Stapeln gelagert
werden, ohne dass es zu einer mechanischen Schädigung der
Versiegelungen oder zu deren Verkleben kam. Die Überlackierbarkeit der
Versiegelungen und die Haftung zwischen ihnen und den darüber
befindlichen Lackierungen waren hervorragend. Dgl. war die Haftung der
20 Versiegelungen auf den Substraten hervorragend: Die Haftung wurde mit
Hilfe der in der Fachwelt bekannten Tests von Volvo und DaimlerChrysler,
Prüfvorschrift DBL5416 gemessen. Die Haftung im Gitterschnitttest mit
Tesaabriss (DBL5416, 6.4 = DIN 53151) war hervorragend: in allen Fällen
Note GTO.

Patentansprüche

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff, enthaltend

5

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

10

(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

15

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

(a2) mindestens einen thermisch härtpbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und

20

(a3) mindestens ein von funktionellen Gruppen (a11) freies, aromatisches Polyisocyanat oder eine Mischung aus mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, (cyclo)aliphatischen Polyisocyanat.

25

2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Gruppen (a12) aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol-, primären und sekundäre Aminogruppen und Iminogruppen, ausgewählt werden.

30

3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen (a11) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“) sind.
5
4. Beschichtungsstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindungen in Acrylatgruppen vorliegen.
5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen (a12) Hydroxylgruppen sind.
10
6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (a2) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat(co)polymerisaten,
15 Polyester, Alkyden, Aminoplastharzen, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, (Meth)Acrylatdiolen, partiell verseiften Polyvinylestern und Polyharnstoffen, ausgewählt werden.
- 20 7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischung (a3) das Gewichtsverhältnis von aromatischem Polyisocyanat zu (cyclo)aliphatischem Polyisocyanat bei 95 : 5 bis 5 : 95 liegt.
- 25 8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Polyisocyanate (a3) aus der Gruppe der Polyisocyanate auf Basis der technischen Gemische von 2,4- und 2,6-Tolyulendiisocyanat ausgewählt werden.
30

9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die (cyclo)aliphatischen Polyisocyanate aus der Gruppe, bestehend aus Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethyldiisocyanat und auf Basis von Isophorondiisocyanat, ausgewählt werden.
10. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment enthält.
11. Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das elektrisch leitfähige Pigment einen Brechungsindex $< \dots$ hat.
12. Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das elektrisch leitfähige Pigment ein Glimmerpigment ist.
13. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er einen transparenten Füllstoff enthält.
14. Beschichtungsstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff gegenüber UV-Strahlung transparent ist.
15. Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schicht aus dem Beschichtungsstoff trocknet und, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und sofort überlackiert.
- 5
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schicht aus dem applizierten Beschichtungsstoff trocknet, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und vor der Überlackierung thermisch härtet.
- 10
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die beschichteten Formteile und Compounds vor der Überlackierung, vorzugsweise in Stapeln, lagert.
- 15
19. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die betreffenden Oberflächen mit
- (1) mindestens einem elektrisch nicht leitfähigen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet,
- 20
- (2) die resultierende Schicht (1) mit aktinischer Strahlung partiell härtet und
- 25
- (3) die partiell gehärtete Schicht (2) mit einem elektrisch leitfähigen Zweikomponenten-Beschichtungsstoff oder einem elektrisch leitfähigen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14 überlackiert, wonach man
- 30
- (4) die resultierende elektrisch leitfähige Schicht (3) und die partiell gehärtete Schicht (2) gemeinsam thermisch härtet.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen.
- 5 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die mikroporösen Oberflächen elektrisch leitfähig sind.
- 10 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es der Beschichtung von Bauteilen für den Kraftfahrzeugbau dient.
- 15 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Bauteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds) sind.
- 20 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Härtung bei Temperaturen bis zu 120°C erfolgt.

Zusammenfassung

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff,
enthaltend

5

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

10

(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen
Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer
Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung
mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

15 (a2) mindestens einen thermisch härtpbaren Bestandteil mit mindestens
zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und

20 (a3) mindestens ein von funktionellen Gruppen (a11) freies,
aromatisches Polyisocyanat oder eine Mischung aus mindestens
einem von funktionellen Gruppen (a11) freien, aromatischen
Polyisocyanat und mindestens einem von funktionellen Gruppen
(a11) freien, (cyclo)aliphatischen Polyisocyanat;

25

und seine Verwendung zur Beschichtung mikroporöser Oberflächen,
insbesondere von SMC und BMC.